

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 22 June 2001 (22.06.01)	
International application No. PCT/JP00/06959	Applicant's or agent's file reference SM-1-PCT
International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 08 October 1999 (08.10.99)
Applicant SUHARA, Manabu et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 21 March 2001 (21.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 19 日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/27032 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01G 51/00, H01M 4/58, 4/02, 10/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06959
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 5 日 (05.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/287781 1999 年 10 月 8 日 (08.10.1999) JP
特願平 11/287785 1999 年 10 月 8 日 (08.10.1999) JP
特願平 2000-28860 2000 年 2 月 7 日 (07.02.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイ
ミケミカル株式会社 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2
番 10 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 数原 学
(SUHARA, Manabu) [JP/JP]. 砂原一夫 (SUNAHARA,
Kazuo) [JP/JP]. 斎藤 尚 (SAITOH, Naoshi) [JP/JP].
加藤 務 (KATOH, Tsutomu) [JP/JP]; 〒253-8585 神
奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 10 号 セイミケミカ
ル株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
101-0042 東京都千代田区神田東松下町 38 番地 島本
鋼業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHIUM-COBALT COMPOSITE OXIDE, METHOD FOR PREPARING THE SAME, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND LITHIUM SECONDARY CELL USING THE SAME

(54) 発明の名称: リチウムコバルト複合酸化物、その製造方法、それを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

(57) Abstract: A composite oxide suitable for an active material of a positive electrode for a lithium secondary cell, which is represented by the formula $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, wherein $0 \leq x \leq 0.02$ and M is at least one metal selected from the group consisting of Ta, Ti, Nb, Zr and Hf, and has a half-width of the diffraction peak for (110) face having $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$, as measured by the X-ray diffraction using $\text{CuK}\alpha$ as a ray source, of 0.070 to 0.180° ; a method for preparing the composite oxide; a positive electrode and a lithium secondary cell using the composite oxide. The lithium secondary cell can be used in a wide range of voltage, has a large electric capacity, exhibits excellent workability at a low temperature, is excellent in the durability with respect to charge-discharge cycle and is highly safe.

[続葉有]

WO 01/27032 A1



(57) 要約:

広い電圧範囲での使用を可能とし、大きな電気容量と優れた低温作動性を有する充放電サイクル耐久性に優れた安全性の高いリチウム二次電池用の正極活物質に適した複合酸化物、その製造方法およびこれを用いた正極および電池を提供する。

該複合酸化物は、式 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.02$ 、MはTa、Ti、Nb、Zr、Hfの群より選んだ少なくとも一種) で表され、CuK α を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面回折ピーク半値幅が $0.070 \sim 0.180^\circ$ であるリチウムコバルト複合酸化物である。

明細書

リチウムコバルト複合酸化物、その製造方法、それを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

技術分野

本発明は、リチウム二次電池用リチウムコバルト複合酸化物、その製造方法、それを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池電池に関する。

背景技術

近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、さらに、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。

なかでも、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を正極活物質として用い、リチウム合金、グラファイト、カーボンファイバーなどのカーボンを負極として用いたリチウム二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として広く使用されている。

しかしながら、従来のリチウム二次電池には、充放電サイクルの繰り返しによりその電池放電容量が徐々に減少するというサイクル特性の劣化の問題、あるいは安全性が不十分である等の問題があった。また、体積容量密度の点でもさらなる高密度化が求められている。

これらの電池特性を改良するために、特開平10-1316号公報には、リチウム二次電池のサイクル特性等の向上を目的として、コバルトの原子価が3価である水酸化コバルトまたはオキシ水酸化コバルト等を水酸化リチウム水溶液中に分散させた後、加熱処理することにより得られる LiCoO_2 を活物質として用いることが提案されている。

また、特開平10-279315号公報及び特開平11-49519号公報に

は、コバルトの原子価が3価である三酸化二コバルト (Co_2O_3) またはオキシ水酸化コバルト等を酸化リチウム等と混合し、該混合物を $250 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成することにより得られる LiCoO_2 を活物質として、高容量かつサイクル特性のよいリチウム二次電池とすることが提案されている。

また、特開平10-312805号公報には、格子定数のc軸長が 14.051 \AA 以下であり、結晶子 (crystallite) の (110) 方向の結晶子径が $45 \sim 100 \text{ nm}$ の六方晶系である LiCoO_2 を正極活物質とすることによりリチウム二次電池のサイクル特性を向上させることが提案されている。

また、特公平7-32017号公報には、Co原子の5～35%をW、Mn、Ta、TiまたはNbで置換した LiCoO_2 を正極活物質とすることがリチウム二次電池のサイクル特性改良のために提案されている。また、特開平6-64928号公報には、熔融塩を用いた合成法による、Ti含有のリチウムコバルト複合酸化物を正極活物質に用いることによるリチウム二次電池の自己放電特性の向上が提案されている。

しかしながら、リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質に用いたりリチウム二次電池においても、従来、サイクル特性、初期重量容量密度、体積容量密度、安全性ならびに低温作動性、及び量産が容易な製造法等のすべてを十分に満足するものは未だ知られていない。

本発明は、大きな電気容量を有し、低温での放電特性が良く、充放電サイクル耐久性に優れ、初期重量容量密度、体積容量密度、高い安全性を有するリチウム二次電池用リチウムコバルト複合酸化物、その製造方法、それを用いたりリチウム二次電池用正極および電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、組成及び結晶構造が特定のリチウムコバルト複合酸化物が、リチウム二次電池の正極に用いられたとき、電池特性が優れ、なかでも特定の製造方法により得られたリチウムコバルト複合酸化物は量産性に優れ、かつ該複合酸化物が正極活物質として用いられたリチウム二次電池は特段にサイクル特性に優れ、安全性かつ低温作動性にも優れていることを見出した。

本発明は、式 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ で表され、同式中、 x は $0 \leq x \leq 0.02$ で、 M は Ta 、 Ti 、 Nb 、 Zr および Hf の群より選んだ少なくとも一種であり、かつ $\text{CuK}\alpha$ を線源とする X 線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の (110) 面回折ピーク半値幅が $0.070 \sim 0.180^\circ$ であることを特徴とするリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物を提供する。

さらに本発明は、上記のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物を活物質とするリチウム二次電池用の正極を提供する。

上記リチウムコバルト複合酸化物の式において、 x が 0.02 より大きいと、初期電気容量が低下するので好ましくない。また、安全性の向上及び製造の容易さから x は 0 が好ましい。また、サイクル耐久性及び低温作動性の向上効果から、 x は $0.0005 \leq x \leq 0.02$ が好ましく、特に好ましくは $0.001 \leq x \leq 0.01$ 、更に好ましくは、 $0.002 \leq x \leq 0.007$ である。

また、上記リチウムコバルト複合酸化物の $\text{CuK}\alpha$ を線源とする X 線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の (110) 面回折ピーク半値幅は、リチウムコバルト複合酸化物の特定方向の結晶子径を反映し、ピーク半値幅が大きい程結晶子径は小さくなる関係が見出された。なお、本発明において、ピーク半値幅とはピーク高さの二分の一におけるピーク幅を意味する。

本発明のリチウムコバルト複合酸化物の (110) 面回折ピーク半値幅は $0.070 \sim 0.180^\circ$ である。かかる半値幅が 0.070° 未満であると、正極活物質として用いた電池の充放電サイクル耐久性、初期電気容量、平均放電電圧、或いは安全性が低下するので好ましくない。また、かかる半値幅が 0.180° を超えると電池の初期電気容量、安全性が低下するので好ましくない。 x が 0.005 以上の場合、特に好ましい範囲は $0.100 \sim 0.165^\circ$ である。 x が 0 の場合、 $0.070 \sim 0.110^\circ$ が好ましく、特に好ましい範囲は $0.080 \sim 0.110^\circ$ である。

更に本発明は、平均粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $2 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $0.1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、必要に応じて加えられる平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下かつ比表面積が $1 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ の金属元素 M の酸化物粉末とを乾式混合後、

850～1000℃で、好ましくは4～30時間、酸素含有雰囲気中で焼成されることを特徴とするリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物の製造方法を提供する。

本発明において、平均粒径とは重量平均粒子直径を意味する。本発明において、平均粒径は、質量基準で粒度分布を求め、全質量を100%とした累積カーブにおいて、質量の累積カーブが50%となる点の粒径である。これを質量基準累積50%径ともいう（例えば、化学工学便覧「改定5版」（化学工学会編）p220～221、Kirk-Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology”, 3rd. Edition, vol. 21, 106-113 (Wiley-Interscience)。粒径の測定は、水等の媒体に超音波処理等で充分分散させて粒度分布を測定する（例えば、日機装株式会社製マイクロトラックHRA X-100等を用いる）ことにより行われる。

本発明の製造方法は、コバルト原料として既述の特定性状のオキシ水酸化コバルトを使用することが好ましい。オキシ水酸化コバルトの平均粒径が1 μm 未満であると電池の安全性が低下したり、電極層の充填密度が低下する結果、体積当たりの電気容量が低下するので好ましくない。また、オキシ水酸化コバルトの平均粒径が20 μm を超えると電池における大電流での放電特性が低下するので好ましくない。オキシ水酸化コバルトの好ましい平均粒径は4～15 μm である。

上記のオキシ水酸化コバルトは含水状態で製造される場合があるが、かかる場合は比表面積を測定しがたいので、本発明では含水オキシ水酸化コバルトの比表面積とは、オキシ水酸化コバルトの含水物を120℃にて16時間乾燥脱水した粉末についての比表面積を意味する。なお、含水オキシ水酸化コバルトを用いる場合は、乾燥した後の粉体を用いるのが好ましく、例えば120℃で16時間乾燥した後、用いるのが好ましい。本発明において、オキシ水酸化コバルトの比表面積が2 m^2/g 未満であると大電流での放電容量が低下するので好ましくない。また、オキシ水酸化コバルトの比表面積が200 m^2/g を超えると正極電極層の充填密度が低下する結果、体積当たりの電気容量が低下するので好ましくない。オキシ水酸化コバルトの好ましい比表面積は20～100 m^2/g である。

本発明の製造方法は、リチウム原料として特定性状の炭酸リチウムを使用することが好ましい。炭酸リチウムの平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 未満であると粉体の嵩密度が低下し、量産時の生産性が低下するので好ましくない。また、炭酸リチウムの平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ を超えると初期電気容量が低下するので好ましくない。炭酸リチウムの特に好ましい平均粒径は $5\sim30\ \mu\text{m}$ である。炭酸リチウムの比表面積が $0.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 未満であると単位重量当たりの初期放電容量が低下するので好ましくない。また、炭酸リチウムの比表面積が $10\ \text{m}^2/\text{g}$ を超えると正極電極層の充填密度が低下する結果、体積当たりの電気容量が低下するので好ましくない。炭酸リチウムの特に好ましい比表面積は $0.3\sim3\ \text{m}^2/\text{g}$ である。

本発明のリチウムコバルト複合酸化物の製造方法においては、Mを含有する場合、原料である元素Mを含む金属酸化物として特定性状の金属酸化物を使用することが好ましい。元素Mを含む金属酸化物は、Mがチタン (Ti) の場合は酸化チタン TiO_2 が好ましく例示される。酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型等があるが、特にアナターゼ型を用いると電池特性が良いので好ましい。Mがニオブ (Nb) の場合は Nb_2O_5 が好ましく例示される。Mがタンタル (Ta) の場合は Ta_2O_5 が好ましく例示される。Mがジルコニウム (Zr) の場合は酸化ジルコニウム ZrO_2 が好ましく例示される。Mがハフニウム (Hf) の場合は HfO_2 が好ましく例示される。

元素Mを含む金属酸化物の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ を超えると、リチウムコバルト複合酸化物粒子内における元素Mの分布が不均一になる結果、電池性能に関する元素Mの添加効果が低下するので好ましくない。元素Mからなる酸化物の好ましい平均粒径は $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以下である。

元素Mを含む金属酸化物の比表面積が $1\ \text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、反応性が低下する結果、電池性能に関する元素Mの添加効果が低下するので好ましくない。また、元素Mを含む金属酸化物の比表面積が $100\ \text{m}^2/\text{g}$ を超えると、元素Mが結晶格子内に均一に組み込まれる結果、電池性能に関する元素Mの添加効果が低下するので好ましくない。元素Mを含む酸化物の好ましい比表面積は $2\sim20\ \text{m}^2/\text{g}$ である。

本発明のリチウムコバルト複合酸化物は、オキシ水酸化コバルト粉末と、炭酸

リチウム粉末と、元素Mを含む酸化物粉末とを好ましくは乾式混合後、850～1000℃で、好ましくは4～30時間、酸素含有雰囲気中で焼成することにより得ることが好ましい。湿式混合は生産性が低いので好ましくない。焼成温度が850℃未満であると、充放電サイクル耐久性が低下するので好ましくない。一方、焼成温度が1000℃を超えると、初期電気容量が低下するので好ましくない。特に好ましくは870～960℃であり、更に好ましくは880～920℃である。焼成時間が4時間未満であると、量産時に焼成状態が不均一になり特性にバラツキを生じ易いので好ましくない。30時間以上であると、生産性が低下するので好ましくない。特に好ましくは8～20時間の焼成時間が採用される。

上記混合物の焼成は酸素気流下でおこなうことが好ましい。気流中の酸素濃度は10～100体積%が好ましく、特に好ましくは19～50体積%である。酸素濃度が低いと、電池性能が低下するので好ましくない。

本発明の製造方法により得られ、かつ特定の(110)面の回折ピーク半値幅が特定値を有するリチウムコバルト複合酸化物を活性物質とする正極を用いたリチウム二次電池は、初期電気容量を維持しつつ、従来より高い低温作動性、充放電サイクル耐久性に優れている。

本発明のリチウムコバルト複合酸化物のなかでも、リチウムコバルト複合酸化物の充填プレス密度が2.90～3.35 g/cm³であるものが、正極の電極層における単位体積当たりの容量密度を高くできるので好ましい。本発明において、充填プレス密度とは、リチウムコバルト複合酸化物粉末を0.3 t/cm²の荷重でプレスしたときのプレス成形体の見掛け密度を意味する。

充填プレス密度が2.90 g/cm³未満であると、正極電極層の密度が低下する結果、体積当たりの容量が低下するので好ましくない。充填プレス密度が3.35 g/cm³を超えると、電池の高電流密度での容量発現性が低下するので好ましくない。リチウムコバルト複合酸化物の充填プレス密度は3.05～3.25 g/cm³が特に好ましい。

本発明のリチウム二次電池においては、本発明のリチウムコバルト複合酸化物の粉末と導電材と結合材ならびに結合材の溶媒または分散媒を含むスラリーまたは混練物からなる分散液をアルミニウム箔、ステンレス箔等の正極集電体に塗布

等をした後、乾燥させ担持せしめて正極とするのが好ましい。導電材には、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラック等のカーボン系導電材等が好ましく用いられる。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が好ましく用いられる。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルム等が好ましく用いられる。

本発明のリチウム二次電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状または鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（EC）等が例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

本発明のリチウム二次電池において、上記炭酸エステルを単独でまたは2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社製：商品名カイナー）、特開平10-294131号公報に開示されたフッ化ビニリデンーパーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としても良い。

上記電解質溶液またはポリマー電解質の溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を前記溶媒または溶媒含有ポリマーに0.2～2.0 mol/l（リットル）の濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5 mol/lが選定される。

本発明の正極活物質を用いるリチウム二次電池において、負極活物質には、リ

チウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛または鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

本発明における負極は、上記正極の場合と同様に、上記負極活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることが好ましい。本発明のリチウム二次電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定して解釈されるべきでないことはもちろんである。なお、以下の例1～例14は本発明の例であり、例15、例16は比較例である。

[例1]

平均粒径 $10\mu\text{m}$ かつ比表面積が $66\text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $15\mu\text{m}$ かつ比表面積が $1.2\text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $0.22\mu\text{m}$ かつ比表面積が $9\text{m}^2/\text{g}$ のアナターゼ型二酸化チタン粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を28体積%とした雰囲気下、 910°C にて12時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、理学電機製RINT 2100型X線回折装置を用いてX線回折スペクトルを得た。 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、六方晶系である回折ピークを得た。また、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.121° であった。

この正極活物質粉末を $0.3\text{t}/\text{cm}^2$ でプレスし、その体積と重量から充填

プレス密度を求めたところ、 3.20 g/cm^3 であった。

このようにして得た $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粉末とを $80/16/4$ の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、乾燥し、厚さ $150 \mu\text{m}$ の正極板を作製した。

そして、厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を正極集電体とし、セパレータには厚さ $25 \mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ $500 \mu\text{m}$ の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔 $20 \mu\text{m}$ を使用し、電解液には $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ ($1:1$) を用いてステンレス製簡易密閉セル電池をアルゴングローブボックス内で2個組立てた。

この2個の電池について、まず、 25°C にて正極活物質 1 g につき 75 mA の負荷電流で 4.3 V まで充電し、正極活物質 1 g につき 75 mA の負荷電流にて 2.5 V まで放電して初期放電容量を求めた。一方の電池については、更に充放電サイクル試験を40回行った。また、他方の電池は 25°C にて充電後、 -10°C に冷却し、正極活物質 1 g につき 75 mA の負荷電流にて 2.5 V まで放電して -10°C における初期放電容量を求めることにより、 25°C における初期電気容量を 100% とした際の -10°C における容量発現率を求めた。

25°C における $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ における初期放電容量は 149 mAh/g であり、40回充放電サイクル後の容量維持率は 95.3% であった。また、 -10°C における容量発現率は 70% であった。

[例2]

平均粒径 $10 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $66 \text{ m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $5.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化ニオブ Nb_2O_5 粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Nb}_{0.002}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を 28 体積%とした雰囲気下、 910°C にて12時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例1と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.115° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例1と同様に求めたところ、 3.23 g/cm^3 であった。

例1の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Nb}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

この2個の電池について、例1と同様に測定したところ、 25°C での $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ における初期放電容量は 148 mAh/g であり、40回充放電サイクル後の容量維持率は 95.0% であった。また、 -10°C における容量発現率は 73% であった。

[例3]

平均粒径 $10 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $66 \text{ m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $0.23 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $9.8 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化タンタル Ta_2O_5 粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ta}_{0.002}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を28体積%とした雰囲気下、 910°C にて12時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例1と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.115° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例1と同様に求めたところ、 3.19 g/cm^3 であった。

例1の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ta}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

この2個の電池について、例1と同様に測定したところ、 25°C での $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ における初期放電容量は 148 mAh/g であり、40回充放電サイクル後の容量維持率は 96.1% であった。また、 -10°C における容量発現率は 75% であった。

[例4]

平均粒径 $8\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $40\ \text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $22\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $0.64\ \text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $0.17\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $35\ \text{m}^2/\text{g}$ のアナターゼ型二酸化チタン粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.994}\text{Ti}_{0.006}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を19体積%とした雰囲気下、 890°C にて15時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例1と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.127° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例1と同様に求めたところ、 $3.11\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

例1の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の $\text{LiCo}_{0.994}\text{Ti}_{0.006}\text{O}_2$ 粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

この2個の電池について、例1と同様に測定したところ、 25°C での2.5～4.3Vにおける初期放電容量は $149\ \text{mAh}/\text{g}$ であり、40回充放電サイクル後の容量維持率は95.7%であった。また、 -10°C における容量発現率は72%であった。

[例5]

平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $66\ \text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $8.1\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $15\ \text{m}^2/\text{g}$ の酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を28体積%とした雰囲気下、 910°C にて12時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例1と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.117° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例1と同様に求めたところ、 3.19

g/cm^3 であった。

例1の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

この2個の電池について、例1と同様に測定したところ、 25°C での $2.5 \sim 4.3\text{V}$ における初期放電容量は 148mAh/g であり、40回充放電サイクル後の容量維持率は 95.8% であった。また、 -10°C における容量発現率は 68% であった。

[例6]

平均粒径 $10\mu\text{m}$ かつ比表面積が $66\text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $15\mu\text{m}$ かつ比表面積が $1.2\text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ かつ比表面積が $7.2\text{m}^2/\text{g}$ の酸化ハフニウム(HfO_2)粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Hf}_{0.002}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を28体積%とした雰囲気下、 910°C にて12時間焼成した。

焼成後の粉末(正極活物質粉末)について、例1と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.119° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例1と同様に求めたところ、 $3.18\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

例1の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Hf}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

この2個の電池について、例1と同様に測定したところ、 25°C での $2.5 \sim 4.3\text{V}$ における初期放電容量は 149mAh/g であり、40回充放電サイクル後の容量維持率は 96.0% であった。また、 -10°C における容量発現率は 70% であった。

[例7]

平均粒径 $8\mu\text{m}$ かつ比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、

平均粒径 $22\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $0.64\ \text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $8.1\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $16\ \text{m}^2/\text{g}$ の酸化ジルコニウム粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.994}\text{Zr}_{0.006}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を19体積%とした雰囲気下、 890°C にて15時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例1と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.128° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例1と同様に求めたところ、 $3.10\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

例1の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の $\text{LiCo}_{0.994}\text{Zr}_{0.006}\text{O}_2$ 粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

この2個の電池について、例1と同様に測定したところ、 25°C 、 $2.5 \sim 4.3\ \text{V}$ における初期放電容量は $148\ \text{mAh}/\text{g}$ であり、40回充放電サイクル後の容量維持率は95.7%であった。また、 -10°C における容量発現率は72%であった。

[例8]

平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $66\ \text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末とを混合した。混合比は焼成後 LiCoO_2 となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を28体積%とした雰囲気下、 910°C にて12時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例1と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.098° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例1と同様に求めたところ、 $3.10\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

例1の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の LiCoO_2 粉末を用

いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

この2個の電池について、例1と同様に測定したところ、25℃、2.5～4.3Vにおける初期放電容量は149mAh/gであり、40回充放電サイクル後の容量維持率は94.8%であった。また、-10℃における容量発現率は54%であった。

[例9]

平均粒径15μmかつ比表面積が60m²/gのオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径15μmかつ比表面積が1.2m²/gの炭酸リチウム粉末とを混合した。混合比は焼成後LiCoO₂となるように配合した。これら2種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を28体積%とした雰囲気にて、910℃で12時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例1と同様に測定したところ、2θ=66.5±1°付近の(110)面の回折ピーク半値幅は0.091°であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例1と同様に求めたところ、3.18g/cm³であった。

例1のLiCo_{0.998}Ti_{0.002}O₂粉末の替りに上記のLiCoO₂粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

その内の1個の電池については、25℃にて正極活物質1gにつき75mAの負荷電流で4.3Vまで充電し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して初期放電容量を求めた。さらに、この電池について、引き続き充放電サイクル試験を30回行った。その結果、25℃、2.5～4.3Vにおける初期放電容量は149mAh/gであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は96.3%であった。

また、他方の電池については、正極面積1cm²につき定電流0.2mAで4.3Vまで充電し、アルゴングローブボックス内で解体し、充電後の正極体シートを取り出し、その正極体シートを洗滌後、径3mmに打ち抜き、ECとともにアルミカプセルに密閉し、走査型差動熱量計にて5℃/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、発熱開始温度は165℃であった。

[例 10]

平均粒径 $8\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $50\ \text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末とを混合した。混合比は焼成後 LiCoO_2 となるように配合した。これら 2 種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を 28 体積%とした雰囲気にて、 910°C にて 12 時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例 1 と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.095° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例 1 と同様に求めたところ、 $3.01\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

例 1 の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の LiCoO_2 粉末を用いる以外は例 1 と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を 2 個組立てた。

その内の 1 個について、例 9 と同じく電池の初期電気容量と 30 サイクル後の容量を求めたところ、 25°C 、 $2.5 \sim 4.3\ \text{V}$ における初期放電容量は $148\ \text{mAh}/\text{g}$ であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 97.0% であった。

また、例 9 と同様にして、他方の電池について、充電された正極活物質の電解液との反応性を求めたところ、発熱開始温度は 169°C であった。

[例 11]

平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $66\ \text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $28\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $0.43\ \text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末とを混合した。混合比は焼成後 LiCoO_2 となるように配合した。これら 2 種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を 19 体積%とした雰囲気にて、 890°C にて 18 時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例 1 と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.083° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例 1 と同様に求めたところ、 3.12

g/cm^3 であった。

例1の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の LiCoO_2 粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

その内の1個について、例9と同じく電池の初期電気容量と30サイクル後の容量を求めたところ、 25°C 、 $2.5\sim 4.3\text{V}$ における初期放電容量は $148\text{mAh}/\text{g}$ であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は 95.3% であった。

また、例9と同様にして、他方の電池について、充電された正極活物質の電解液との反応性を求めたところ、発熱開始温度は 173°C であった。

[例12]

オキシ水酸化コバルトの代わりに、平均粒径 $8\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.66\text{m}^2/\text{g}$ の酸化コバルト(Co_3O_4)粉末を用いた他は、例9と同様にして LiCoO_2 を合成した。

焼成後の粉末(正極活物質粉末)について、例9と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.133° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例1と同様に求めたところ、 $2.75\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

例9の LiCoO_2 粉末の替りに上記の LiCoO_2 粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

その内の1個について、例9と同じく電池の初期電気容量と30サイクル後の容量を求めたところ、 25°C 、 $2.5\sim 4.3\text{V}$ における初期放電容量は $148\text{mAh}/\text{g}$ であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は 96.4% であった。

また、例9と同様にして、他方の電池について、充電された正極活物質の電解液との反応性を求めたところ、発熱開始温度は 155°C であった。

[例13]

平均粒径 $15\mu\text{m}$ かつ比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末の替りに平均粒径 $30\mu\text{m}$ 、比表面積 $7\text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末を用

いた他は、上記例 9 と同様にして LiCoO_2 を合成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例 1 と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.118° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例 1 と同様に求めたところ、 3.15 g/cm^3 であった。

例 9 の LiCoO_2 粉末の替りに上記の LiCoO_2 粉末を用いる以外は例 1 と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を 2 個組立てた。

その内の 1 個について、例 9 と同じく電池の初期電気容量と 30 サイクル後の容量を求めたところ、 25°C 、 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ における初期放電容量は 137 mAh/g であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 92.3% であった。

また、例 9 と同様にして、他方の電池について、充電された正極活物質の電解液との反応性を求めたところ、発熱開始温度は 158°C であった。

[例 14]

例 9 における、温度 910°C 、12 時間の焼成を 780°C で 12 時間の焼成に変更した他は、例 9 と同様にして LiCoO_2 を合成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例 1 と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.138° であった。

この正極活物質粉末の充填プレス密度を例 1 と同様に求めたところ、 2.98 g/cm^3 であった。

例 9 の LiCoO_2 粉末の替りに上記の LiCoO_2 粉末を用いる以外は例 1 と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を 2 個組立てた。

その内の 1 個について、例 9 と同じく電池の初期電気容量と 30 サイクル後の容量を求めたところ、 25°C 、 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ における初期放電容量は 147 mAh/g であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 96.5% であった。

また、例 9 と同様にして、他方の電池について、充電された正極活物質の電解

液との反応性を求めたところ、発熱開始温度は156℃であった。

[例15]

オキシ水酸化コバルト粉末と、炭酸リチウム粉末と、アナターゼ型二酸化チタン粉末との混合比を焼成後 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ となるように配合した他は、例1と同様にして $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ を合成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例1と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.188° であった。

例1の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

この2個の電池について、例1と同様に測定したところ、25℃、2.5～4.3Vにおける初期放電容量は141mAh/gであり、40回充放電サイクル後の容量維持率は93.6%であった。また、-10℃における容量発現率は68%であった。

[例16]

オキシ水酸化コバルト粉末と、炭酸リチウム粉末と、酸化ジルコニウムとの混合比を焼成後 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ となるように配合した他は、例5と同様にして $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ を合成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、例5と同様に測定したところ、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.183° であった。

例5の $\text{LiCo}_{0.998}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末の替りに上記の $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末を用いる以外は例1と同様にして、ステンレス製簡易密閉セル電池を2個組立てた。

この2個の電池について、例5と同様に測定したところ、25℃、2.5～4.3Vにおける初期放電容量は140mAh/gであり、40回充放電サイクル後の容量維持率は93.8%であった。また、-10℃における容量発現率は68%であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、大きな電気容量を有し、低温での放電特性が良く、充放電サイクル耐久性に優れ、安全性の高い、リチウム二次電池用の正極活物質として優れた特性を有する六方晶系リチウムコバルト複合酸化物、およびかかるリチウムコバルト複合酸化物の効率的な有利な製造法が提供される。

また、六方晶系リチウムコバルト複合酸化物を活物質とするリチウム二次電池用の正極およびかかる正極を使用した電気容量、放電特性、充放電サイクル耐久性、容量密度、安全性および低温作動性などの特性の点で優れたリチウム二次電池が提供される。

請求の範囲

1. 式 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ で表され、同式中で x は $0 \leq x \leq 0.02$ で、 M は Ta 、 Ti 、 Nb 、 Zr および Hf の群より選んだ少なくとも一種であり、かつ $\text{CuK}\alpha$ を線源とする X 線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の (110) 面回折ピーク半値幅が $0.070 \sim 0.180^\circ$ であることを特徴とするリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物。
2. 前記 x が $0.0005 \leq x \leq 0.02$ で、かつ (110) 面回折ピーク半値幅が $0.100 \sim 0.165^\circ$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物。
3. 前記 x が 0 で、かつ (110) 面回折ピーク半値幅が $0.080 \sim 0.100^\circ$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物。
4. 上記六方晶系リチウムコバルト複合酸化物の充填プレス密度が $2.90 \sim 3.35 \text{ g/cm}^3$ である請求項 1、2 または 3 に記載のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物。
5. 平均粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $2 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下かつ比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の金属元素 M の酸化物粉末とを乾式混合し、該混合物を $850 \sim 1000^\circ\text{C}$ で酸素含有雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物の製造方法。
6. 前記混合物を $4 \sim 30$ 時間焼成する請求項 5 のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物の製造方法。

7. 請求項 1～4 のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物を活性物質とするリチウム二次電池用の正極。

8. 前記活性物質に導電材および結合材を含む混合物を集電体に担持せしめた請求項 7 のリチウム二次電池用の正極。

9. 前記集電体がアルミニウムまたはステンレスである請求項 7 または 8 のリチウム二次電池用の正極。

10. 請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物を活性物質とする正極を使用したリチウム二次電池。

11. 環状または鎖状の炭酸エステルを電解質の溶媒とする請求項 10 のリチウム二次電池。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01G51/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01G51/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 99-049528, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 30 September, 1999 (30.09.99), Claims; example & JP, 11-273678, A & AU, 9932757, A	1-11
X	JP, 10-279315, A (Ise Kagaku Kogyo K.K.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims; example (Family: none)	1-11
X	JP, 10-001316, A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claims; example (Family: none)	1-11
A	JP, 5-067467, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims; example (Family: none)	1-11
A	JP, 11-049519, A (Ise Kagaku Kogyo K.K.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims; example & DE, 19834243, A1 & US, 6054110, A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 December, 2000 (25.12.00)

Date of mailing of the international search report
16 January, 2001 (16.01.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-310430, A (Toda Kogyo K.K.), 24 November, 1998 (24.11.98), Claims; example & EP, 864539, A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl⁷ C01G51/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl⁷ C01G51/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	W0, 99-049528, A (住友金属鉱山株式会社) 30. 9月. 1999 (30. 09. 99) 特 許請求の範囲, 実施例&JP, 11-273678, A&AU, 9932757, A	1-11
X	JP, 10-279315, A (伊勢化学工業株式会社) 20. 10月. 1998 (20. 10. 98) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
X	JP, 10-001316, A (堺化学工業株式会社) 06. 1月. 1998 (06. 01. 98) 特許 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
25. 12. 00

国際調査報告の発送日 16.01.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
大工原 大二

4G 9343
印

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-067467, A (旭化成工業株式会社) 19. 3月. 1993 (19. 03. 93) 特許 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 11-049519, A (伊勢化学工業株式会社) 23. 2月. 1999 (23. 02. 99) 特 許請求の範囲, 実施例&DE, 19834243, A1&US, 6054110, A	1-11
A	JP, 10-310430, A (戸田工業株式会社) 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) 特許 請求の範囲, 実施例&EP, 864539, A1	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G51/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G51/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 99-049528, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 30 September, 1999 (30.09.99), Claims; example & JP, 11-273678, A & AU, 9932757, A	1-11
X	JP, 10-279315, A (Ise Kagaku Kogyo K.K.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims; example (Family: none)	1-11
X	JP, 10-001316, A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claims; example (Family: none)	1-11
A	JP, 5-067467, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims; example (Family: none)	1-11
A	JP, 11-049519, A (Ise Kagaku Kogyo K.K.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims; example & DE, 19834243, A1 & US, 6054110, A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 December, 2000 (25.12.00)

Date of mailing of the international search report
16 January, 2001 (16.01.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

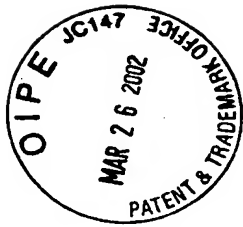
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-310430, A (Toda Kogyo K.K.), 24 November, 1998 (24.11.98), Claims; example & EP, 864539, A1	1-11



PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT
PTO/PCT Rec'd 26 MAR 2002NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

SENMYO, Kenji
Torimoto Kogyo Building
38, Kanda-Higashimatsushitacho
Chiyoda-ku
Tokyo 101-0042
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 22 January 2001 (22.01.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference SM-1-PCT	
International application No. PCT/JP00/06959	International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 08 October 1999 (08.10.99)
Applicant SEIMI CHEMICAL CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
08 Octo 1999 (08.10.99)	11/287781	JP	15 Dece 2000 (15.12.00)
08 Octo 1999 (08.10.99)	11/287785	JP	15 Dece 2000 (15.12.00)
07 Febr 2000 (07.02.00)	2000/28860	JP	08 Dece 2000 (08.12.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Khemais BRAHMI

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:
SENMYO, Kenji
Torimoto Kogyo Building
38, Kanda-Higashimatsushitacho
Chiyoda-ku
Tokyo 101-0042
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 19 April 2001 (19.04.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference SM-1-PCT			
International application No. PCT/JP00/06959	International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 08 October 1999 (08.10.99)	
Applicant SEIMI CHEMICAL CO., LTD. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
AE, AG, AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU,
 The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).
3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
 19 April 2001 (19.04.01) under No. WO 01/27032

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer <div style="text-align: right;">J. Zahra</div>
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference SM-1-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06959	International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 08 October 1999 (08.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01G 51/00, H01M 4/58, 4/02, 10/40		
Applicant SEIMI CHEMICAL CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 21 March 2001 (21.03.01)	Date of completion of this report 22 August 2001 (22.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06959

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06959

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-11	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-11	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 1-11

The subject matters of claims 1-11 do not appear to be novel or to involve an inventive step.

Document 1 [WO, 99-49528, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)] cited in the ISR describes a method of producing lithium cobaltate, comprising the steps of mixing cobalt oxyhydroxide and lithium carbonate powders respectively having a secondary particle size of 4 to 30 μm , and heating the mixture in an oxidizing atmosphere at 800 to 1000°C for 4 to 12 hours. The document also describes (1) the lithium cobaltate obtained by said production method and (2) a secondary battery using said lithium cobaltate as a positive electrode active material.

Document 2 [JP, 10-279315, A (Ise Chemicals Corp.)] cited in the ISR describes a method of producing lithium cobaltate, comprising the steps of mixing cobalt oxyhydroxide and lithium carbonate powders, and heating the mixture in an oxidizing atmosphere at 250 to 1000°C for 30 minutes to 100 hours. The document also describes the lithium cobaltate obtained by said production method and a lithium secondary battery using said lithium cobaltate as a positive electrode material (furthermore, said lithium cobaltate has a peak at about 66° in 2 θ). (See Examples 1 and 2, and Figs. 1 and 8 of document 2.)

Document 3 [JP, 10-1316, A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)] cited in the ISR describes lithium cobaltate having a microlite size of 100 to 1000 Å. (See claims, page 5, upper right column, line 19 to lower left column, line 9 of document 3.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference SM-1-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06959	International filing date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 08 October 1999 (08.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01G 51/00, H01M 4/58, 4/02, 10/40		
Applicant SEIMI CHEMICAL CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 March 2001 (21.03.01)	Date of completion of this report 22 August 2001 (22.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06959

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-11	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-11	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**Claims 1-11**

The subject matters of claims 1-11 do not appear to be novel or to involve an inventive step.

Document 1 [WO, 99-49528, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)] cited in the ISR describes a method of producing lithium cobaltate, comprising the steps of mixing cobalt oxyhydroxide and lithium carbonate powders respectively having a secondary particle size of 4 to 30 μm , and heating the mixture in an oxidizing atmosphere at 800 to 1000°C for 4 to 12 hours. The document also describes (1) the lithium cobaltate obtained by said production method and (2) a secondary battery using said lithium cobaltate as a positive electrode active material.

Document 2 [JP, 10-279315, A (Ise Chemicals Corp.)] cited in the ISR describes a method of producing lithium cobaltate, comprising the steps of mixing cobalt oxyhydroxide and lithium carbonate powders, and heating the mixture in an oxidizing atmosphere at 250 to 1000°C for 30 minutes to 100 hours. The document also describes the lithium cobaltate obtained by said production method and a lithium secondary battery using said lithium cobaltate as a positive electrode material (furthermore, said lithium cobaltate has a peak at about 66° in 2 θ). (See Examples 1 and 2, and Figs. 1 and 8 of document 2.)

Document 3 [JP, 10-1316, A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)] cited in the ISR describes lithium cobaltate having a microlite size of 100 to 1000 Å. (See claims, page 5, upper right column, line 19 to lower left column, line 9 of document 3.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 SM-1-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06959	国際出願日 (日.月.年) 05.10.00	優先日 (日.月.年) 08.10.99
出願人(氏名又は名称) セイケミカル株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl⁷ C01G51/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl⁷ C01G51/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 99-049528, A (住友金属鉱山株式会社) 30. 9月. 1999 (30. 09. 99) 特 許請求の範囲, 実施例&JP, 11-273678, A&AU, 9932757, A	1-11
X	JP, 10-279315, A (伊勢化学工業株式会社) 20. 10月. 1998 (20. 10. 98) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
X	JP, 10-001316, A (堺化学工業株式会社) 06. 1月. 1998 (06. 01. 98) 特許 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25. 12. 00

国際調査報告の発送日 16.01.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
大工原 大二



4 G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-067467, A(旭化成工業株式会社) 19. 3月. 1993(19. 03. 93) 特許 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 11-049519, A(伊勢化学工業株式会社) 23. 2月. 1999(23. 02. 99) 特 許請求の範囲, 実施例&DE, 19834243, A1&US, 6054110, A	1-11
A	JP, 10-310430, A(戸田工業株式会社) 24. 11月. 1998(24. 11. 98) 特許 請求の範囲, 実施例&EP, 864539, A1	1-11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 10 SEP 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 SM-1-PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/06959	国際出願日 (日.月.年) 05.10.00	優先日 (日.月.年) 08.10.99
国際特許分類 (IPC) Int Cl ⁷ C01G51/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40		
出願人 (氏名又は名称) セイミケミカル株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 21.03.01	国際予備審査報告を作成した日 22.08.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二	4G 9343
電話番号 03-3581-1101		内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | | | |
|--------------------------|------------|---|-------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> | 明細書 | 第 | _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 | _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 | _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 図面 | 第 | _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| | 図面 | 第 | _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 図面 | 第 | _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-11

無

進歩性(IS)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-11

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-11

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求項1-11について(新規性、進歩性なし)

国際調査報告で引用された文献1: WO, 99/049528, A (住友金属鉱山株式会社) には、コバルト酸リチウムの製造方法として、二次粒子径4~30 μ mのオキシ水酸化コバルトと炭酸リチウム粉末とを混合後、酸化雰囲気中800~1000℃、4~12時間加熱する旨記載されている。さらに該製造方法により得られたコバルト酸リチウム及び該コバルト酸リチウムを正極活物質とする二次電池が記載されている。

国際調査報告で引用された文献2: JP, 10-279315, A (伊勢化学工業株式会社) には、コバルト酸リチウムの製造方法として、オキシ水酸化コバルトと炭酸リチウム粉末とを混合後、酸化雰囲気中250~1000℃、30分~100時間加熱する旨記載されている。また国際調査で引用された文献2には上記製造方法により得られたコバルト酸リチウム及び該コバルト酸リチウムを正極物質とするリチウム二次電池が記載されている(さらに該コバルト酸リチウムは2 θ が66°付近にピークを有するものである)(国際調査報告で引用された文献2、実施例1, 2、図面1, 8参照)。

国際調査報告で引用された文献3: JP, 10-001316, A (堺化学工業株式会社) には、コバルト酸リチウムとして結晶子が100~1000Åのものが記載されている(国際調査報告で引用された文献3、特許請求の範囲、第5頁右上欄第19行-左下欄第9行参照)。

THIS PAGE BLANK (USPTO)